

共鳴非弾性X線散乱による二本足梯子格子系銅酸化物の電荷ダイナミクスと高圧下電子状態の研究

著者	吉田 雅洋
号	55
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第2683号
URL	http://hdl.handle.net/10097/56908

氏名・(本籍)	よし だ まさ ひろ 吉 田 雅 洋
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2 6 8 3 号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)物理学専攻
学 位 論 文 題 目	共鳴非弾性 X 線散乱による二本足梯子格子系銅酸化物の電荷ダイナミクスと高圧下電子状態の研究
論文審査委員	(主査) 教 授 山 田 和 芳 教 授 谷 垣 勝 己 教 授 石 原 純 夫 准教授 岩 佐 和 晃 主任研究員 石 井 賢 司 (日本原子力研究開発機構)

論 文 目 次

第 1 章 序論

- 1.1 はじめに
- 1.2 共鳴非弾性 X 線散乱
 - 1.2.1 原理
 - 1.2.2 放射光
 - 1.2.3 RIXS の関連研究
- 1.3 強相関電子系における銅酸化物
 - 1.3.1 強相関電子系
 - 1.3.2 銅酸化物高温超伝導体
- 1.4 二本足梯子格子系銅酸化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$
 - 1.4.1 梯子格子
 - 1.4.2 結晶構造
 - 1.4.3 ホール濃度と電気伝導
 - 1.4.4 電荷秩序
 - 1.4.5 物理的圧力による状態変化
 - 1.4.6 電子状態
 - 1.4.7 二本足梯子格子系の RIXS
- 1.5 研究目的
- 1.6 本論文の構成

第 2 章 常圧における実験

- 2.1 試料

2.2 実験条件	
2.2.1 BL11XU (SPring-8)	
2.2.2 30ID (APS)	
2.3 実験結果	
2.3.1 母物質($x=0$)における RIXS スペクトル	
2.3.2 バンド内励起のドーピング依存性	
2.3.3 $x \geq 9$ に対して行った高分解能 RIXS 実験	
2.4 考察	
2.4.1 $x=0$ での電子状態	
2.4.2 $x \leq 6$ における電子状態	
2.4.3 $x \geq 9$ におけるバンド内励起の分散関係	
2.4.4 電荷秩序に関する考察	
第 3 章 高圧における実験	
3.1 ダイヤモンドアンビルセル	
3.2 試料	
3.3 実験	
3.3.1 BL11XU	
3.3.2 BL12XU	
3.4 実験結果と考察	
3.4.1 Be レンズの効果検証	
3.4.2 ポストサンプルスリットの効果検証	
3.4.3 RIXS スペクトルの圧力依存性	
3.5 今後の展開	
第 4 章 結論	

論文内容要旨

1. 背景

電子相関が強く無視できない強相関電子系では、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果といった興味深い物性が発現する。これらの物性には、電子の持つ電荷・軌道・スピンといった自由度の秩序及びそれに伴う揺らぎが密接に係っている。従って、電子自由度の秩序状態や揺らぎの様なダイナミクスの解明が重要となる。ダイナミクスの観測には非弾性散乱が有効であり、スピンに関しては中性子によって数多く研究されている。一方、電荷ダイナミクスに対しては電子励起の運動量依存性を測定できる共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) が大変強力である。RIXS は吸収端近傍の X 線を利用し共鳴効果を得る事で電子励起を測定する手法である。また硬 X 線を利用した RIXS では、極限環境下での測定が可能であり、これまで未開であった高圧下における電子状態の観測への応用が可能である。

本研究の対象物質である二本足梯子格子系銅酸化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は、一次元鎖層と二本足梯子格子層が希土類層を挟んで交互に積層する複合結晶である。常圧下では、回折実験により $x=0$ 及び $x \sim 11$ で電荷秩序状態を取る事が報告されているが、両者の繋がり回折実験からは明らかにされておらず、ダイ

ナミクスの観点から理解する必要がある。またこの系は、物理的圧力下で金属絶縁体転移や超伝導転移を示すが、圧力下での電子状態の観測手法がほとんどないため、あまり研究されていないのが現状である。

2. 目的

本研究の目的は、大きく分けて二つである。一つは、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ の常圧下における電子状態を、梯子格子上にドーピングされたホールのダイナミクスの観点から理解する事である。そのため、五つの組成 ($x = 0, 3, 6, 9, 11.5$) に対して RIXS 実験を行い、電荷励起スペクトルの温度依存性、運動量依存性を測定した。もう一つは、高圧下での電子状態の観測にむけて、RIXS 実験を発展させるための技術開発を行う事である。加えて、確立させた高圧下 RIXS 実験を $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ に対して行い、電子状態の圧力変化を明らかにする。

3. 実験結果及び考察

3.1 常圧下における梯子格子上の動的電子状態の観測

系統的にドーピング量の異なる五つの組成 ($x = 0, 3, 6, 9, 11.5$) に対して RIXS による電荷励起スペクトルの温度変化を測定した。実験は、SPRING-8 の日本原子力研究開発機構専用ビームライン BL11XU 及びアメリカの放射光施設 APS の 30ID にて行った。電荷励起スペクトルの内、ドーピングされたホールのダイナミクスに対応する 1 eV 付近のバンド内励起に注目すると、 $x \leq 6$ と $x \geq 9$ で異なる振る舞いが観測された (図 1 (a),(b))。低ドーピング域 ($x \leq 6$) では、回折実験から $x = 0$ で報告されている静的な電荷秩序周期に対応する運動量 $q_{\text{CO}} = (q_{\text{rung}}, q_{\text{leg}}) = (0, 2\pi/5)$ でのピークが生じ、温度毎のスペクトルの平均強度の低温における減少が観測された。この事から、回折実験では秩序の存在が見えていない中間組成でも、電荷秩序と関連する電荷揺らぎの存在が示唆される。また、電荷秩序に起因する相互作用が 1 eV 程度と、高いエネルギーまで存在している事も示唆される。

一方、高ドーピング域 ($x \geq 9$) では、 $x \sim 11$ で報告されている静的な電荷秩序周期に対応する運動量 $q_{\text{CO}} = (q_{\text{rung}}, q_{\text{leg}}) = (0, 2\pi/3)$ ではピークが観測されず、また平均強度の減少も顕著でないことから、低ドーピング域と

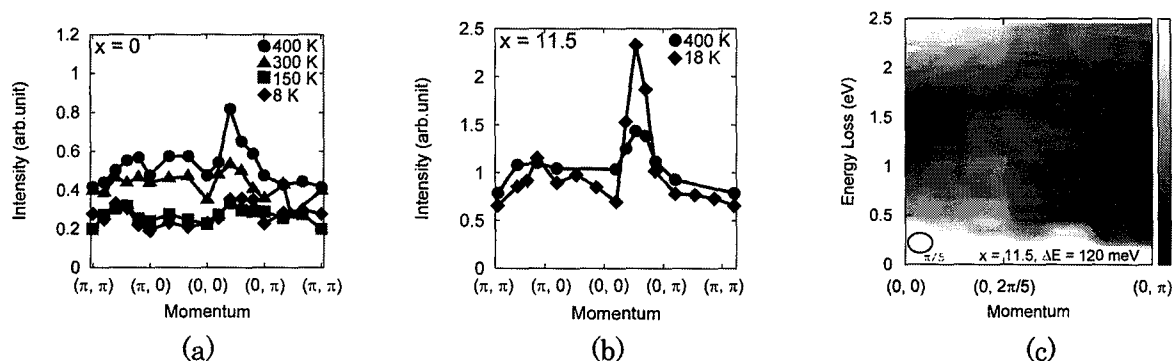


図 1 : (a) (b) 梯子格子一本当りで考えた Brillouin Zone 周りでのバンド内励起強度の温度依存性。(a) が $x = 0$ 、(b) が $x = 11.5$ 。(c) $x = 11.5$ での $q - \omega$ 空間における強度マップ。

は質の異なる励起である事が示唆される。低ドーピング域と高ドーピング域で質の異なる電子励起が観測された事を踏まえると、 $x = 0$ と $x \sim 11$ における電荷秩序に関して、両者が異なる秩序パターンである事が期待される。そこで、得られた電荷励起スペクトルから強度マップを作成すると (図 1 (c))、バンド内励起に分散がある事が明らかになった。これはホールドーピング系で初めて観測されたキャリアのダイナミクスに関連した分散関係である。

3.2 高圧下 RIXS 実験の確立

圧力セルとしてダイヤモンドアンビルセル (Diamond Anvil Cell : DAC) を用いて、高圧下 RIXS 実験の確立を目指した。本研究は手法開発の観点から極めて重要である。実験は、SPring-8 の BL11XU で行った。既存のビームラインに、ビームの縦方向の集光の為に Be レンズ、ダイヤモンドからの散乱を除去する為にポストサンプルスリットを導入した。これにより、高圧下での RIXS 実験が十分行えると判断できるスペクトルの測定に成功した。

確立した高圧下 RIXS 実験を $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ に適用し、高圧下での電荷励起スペクトルを観測した。ルビー蛍光法により見積もった印加圧力は約 3 GPa であった。図 2 に、室温高圧下で測定したスペクトルを常圧のものと比較して示す。常圧のデータは、5-8 eV の面積強度でスケールアップを行っている。図を見ると、約 2 eV 付近で高圧と常圧のスペクトルに交差が観測された。この振る舞いはドーピング依存性で見られたスペクトル交差と良く似ている。また、1 eV 付近のバンド内励起の強度に注目すると、顕著な強度増大が観測された。これらの結果は、梯子格子上のホール数の変化によるものと考えられる。

本研究において、運動量分解した圧力下における電荷励起スペクトルの観測に初めて成功したと言え、RIXS がこれまで未開であった圧力下での電子状態を観測できる強力な手法になり得る事を証明できたと考えられる。

4. 結論

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- 電荷秩序が発現する母物質 ($x=0$) において、転移温度より高温で秩序と関連した揺らぎが存在している。また電荷秩序が現れない中間組成 ($0 < x \leq 6$) でも、 $x=0$ と同じ周期の揺らぎが存在している。
- $x \geq 9$ では、電荷秩序に関連した励起は観測されなかったが、梯子格子上での金属的振る舞いを反映した分散をもつ励起を観測した。
- $x \leq 6$ と $x \geq 9$ の励起の違いから、 $x=0$ と $x \sim 11$ での電荷秩序に関して、異なる秩序パターンを取っている事が示唆される。
- Be レンズとポストサンプルスリットを導入する事で、高圧下 RIXS 実験手法を確立させた。実際に、 $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ に適用し、高圧下での励起スペクトルを測定したところ、顕著な圧力変化が観測された。

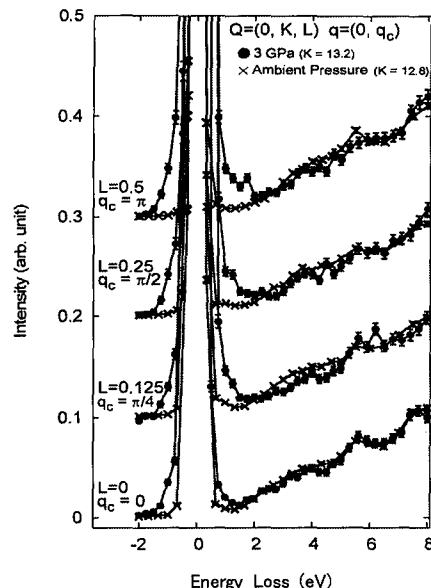


図 2 $\text{Sr}_{2.5}\text{Ca}_{11.5}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ における RIXS スペクトルの圧力依存性。丸印が約 3 GPa 時のスペクトル、×印が常圧でのスペクトル。常圧のスペクトルは比較のため、5-8 eV の領域の面積強度でスケールアップしている。

論文審査の結果の要旨

二本足梯子格子系銅酸化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ は、は Sr を Ca 置換すると梯子構造部に電荷が流れ込み、様々な物性が発現する。常圧下では $x=0$ と $x\approx 11$ でそれぞれ 5 倍、3 倍周期の電荷秩序が存在する。また圧力下で超伝導が発現し、1986年に発見された銅酸化物超伝導体の重要な参照物質として数多くの研究が行われている。本論文では、放射光を用いた共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) により、この物質の電荷秩序に関連した電荷のダイナミクス、及び、電子状態に対する圧力効果を明らかにすることを目的とした。

常圧下 RIXS 実験で、Ca 濃度や温度依存性を系統的に調べ、以下のような電荷秩序の特徴を電荷ダイナミクスの観点から初めて明らかにした。まず、母物質 ($x=0$) では、5 倍周期秩序と同じ波数で 1 eV 付近のスペクトル強度が電荷秩序の融解に伴い増大することを見出した。さらに、静的電荷秩序が無い $x=3$ 、6 についても、 $x=0$ と同じ波数の電荷揺らぎが存在し、 $x\leq 6$ では 5 倍周期の電荷秩序の不安定性があることを指摘した。一方、高圧下で超伝導が発生する Ca の高濃度領域では、ブリルアンゾーン中心からゾーン端に向けて分散を持った金属的な励起が 1 eV 付近で支配的であることを観測し、回折実験で観測されている $x\approx 11$ での 3 倍周期の電荷秩序に対応する励起は、本研究の分解能より低エネルギーの現象であると解釈した。以上の結果から $x=0$ と $x\approx 11$ の電荷秩序の揺らぎが質的に異なるものであり、その秩序パターンも異なる可能性が高いことを提案した。

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ の超伝導を調べるには電子状態の圧力効果は重要な情報である。高圧下の RIXS 実験手法開発を目的とし、必要な光学系やダイヤモンドアンビルセルの改良を行った。観測強度が 0.1cps 程度という技術的に極めて難しい実験だが、 $x=11.5$ について波数分解した RIXS スペクトルを 3GPa の圧力下で測定することに初めて成功し、圧力印加により梯子格子内のホール濃度が増大することを実験的に捉えた。

本研究はエネルギー・運動量空間での電荷秩序に関連した揺らぎと、高圧下での電子状態を RIXS で観測した先駆的な研究である。今後、放射光源の進展に伴い、RIXS のエネルギー分解能や強度が飛躍的に向上する可能性があり、本研究の波及効果が大いに期待される。本論文で得られたこれらの成果に基づき、吉田雅洋は自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有すると判断する。したがって、吉田雅洋提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。